

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195331

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-699

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月7日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 見勢 信猛

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 酸化処理カーボンブラックの製造方法、水性分散液及び水性インキ

(57) 【要約】

【課題】 特にインクジェット用又は筆記用のインキに使用した場合にノズルのオリフィス中またはその先端での目詰まりや沈降物発生が無く、安定したインキの吐出安定性が得られる黒色顔料として好適なカーボンブラックを得る。

【解決手段】 有機酸を0.001N以上含有する水の存在下でカーボンブラックをオゾンにより酸化することを特徴とする酸化処理カーボンブラックの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機酸を0.001N以上含有する水の存在下でカーボンブラックをオゾンにより酸化することを特徴とする酸化処理カーボンブラックの製造方法。

【請求項2】 有機酸が脂肪酸、ジカルボン酸、オキシ酸のうち一種以上である請求項1記載の酸化処理カーボンブラックの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の酸化処理カーボンブラックを0.5～50重量%含有するカーボンブラック水性分散液。

【請求項4】 pHが2～10である請求項3記載のカーボンブラック水性分散液。

【請求項5】 請求項3又は4記載のカーボンブラック水性分散液を用いた水性インキ。

【請求項6】 インクジェット用インキである請求項5記載の水性インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にインクジェット用インク並びに筆記用インクの顔料として好適に使用される酸化処理カーボンブラック及びその製造方法、並びにこの酸化処理カーボンブラックを含有する水性インキに関する。

【0002】

【従来技術】インクジェット記録は、記録時の騒音が小さい、カラー印刷が可能、高速印字が可能、普通紙に印刷が可能で高品位であることと言った特徴を持つことからパーソナル用、オフィス用を問わずコンピュータの印刷用に広く使用されている。このインクジェット印刷は種々の方式があり、記録ヘッドの中にある細いノズル中のインクを静電エネルギーにより吐出を行う方法、及び記録ヘッド内においた発熱帯に電流を流し、その発熱により気泡を発生させてノズルからインキを吐出させることにより印刷を行う方法が挙げられる。このようなインクジェット記録に用いられるインキとしては、従来は染料を水に溶解または分散したものが用いられてきた。このような水性インキは万年筆、ボールペン等の筆記具にも用いられている。

【0003】これらの用途に用いられる記録用のインキに要求される性能としては、次の様な項目が挙げられる。

- (1) 印字または筆記物に滲みが生じないこと
- (2) 印字または筆記物が光、または熱により退色しないこと
- (3) 長期間放置したときでも記録ヘッド内のノズルやペン先に目詰まりを生じないこと
- (4) 保存安定性が良いこと
- (5) インキの粘度が低いこと

上述のように従来、これらの用途のインキでは着色剤として染料が用いられてきたが、染料を用いた場合、印字

または筆記物に滲みが出やすく光により退色するという問題を有することから、最近カーボンブラックを黒色顔料として使用したインキが注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのカーボンブラックをインキ用顔料として用いた場合、カーボンブラックの表面が親油性であるために、カーボンブラックの水中での分散性が悪く、ノズルやペン先にカーボンブラックが目詰まり、保存中に凝集物を生じ使用不可能となる。このため、各種の分散剤の添加が必要とされている。ここで分散剤としては、カーボンブラックと馴染みの良い親油性基と、水と馴染みの良い親水基との両方の基を分子内に含有する分散剤、具体的には主に樹脂分散剤が、分散性あるいは分散安定性を改良するため用いられている。

【0005】しかしながら、このような樹脂分散剤はカーボンブラック表面に結合させることによりその効果を期待するものであるため、カーボンブラック表面に結合する量以上に添加しないと分散効果が得られない。このため液中に余分な分散剤が残り、それがノズルやペン先のインキが乾燥したときに、再溶解性の乏しい固形物となり、目詰まりの原因となる。また、分散剤を添加することによりインキの粘度が高くなり、安定したインキの吐出性が得られないという問題も生ずる。

【0006】このような問題点を改善するため、特開平8-3498号公報ではカーボンブラックに次亜塩素酸ソーダ溶液を作用し、カーボンブラックを市販品以上に酸化処理しその表面を親水化処理することにより、分散剤を使わず分散安定性を改良する試みが記載されている。しかしながらこの方法では、液中に酸化剤として用いた多くの塩素イオンやナトリウムイオンが存在するため、これをインキとして用いるには、一旦反応物を濾過し、その後逆浸透膜や限外濾過等により精製をする必要がある。また、100℃の高温で12時間もの長時間酸化処理を行っているため、水に可溶なフミン酸が生成する。また、市販カーボンブラックを更に酸化処理するものとして、特開平7-258578号公報には気相の低濃度オゾンを使用し長時間市販カーボンブラック以上に酸化処理することが記載されている。

【0007】しかしながら、このような方法で酸化処理したカーボンブラックは、酸化剤の作用が強い為か、カーボンブラックの表面を著しく浸食し、表面積を増大するとともに、水に可溶なフミン酸を生成する。また、このような処理で生成したカーボンブラックの官能基は、理由は不明であるが、水との馴染みが不十分で分散安定性は十分ではないことが本発明者の検討により判明した。このように、以上説明した従来技術である次亜塩素酸ナトリウムや気相中のオゾンを酸化剤として酸化処理をしたカーボンブラックを含む水性インキ中には、フミン酸やNaイオンが大量に存在することとなり、たとえば、特

公平7-51687号公報にも記載されているように、これらの不純物がノズルやペン先で固形物となり、目詰まりの原因となる。

【0008】また、酸化処理法として特開昭50-142626号公報には水性媒体とカーボンブラックを攪拌混合しながら、攪拌槽下部より細孔を通じてオゾン曝気する方法も記載されている。しかしながら、ここではフラッシング（顔料粉末の水性混合物に、攪拌しながら油を添加して顔料粉末を油相に移行させる）により油等の疎水性ベヒクルに分散させる方法が記載されているのであって、水性インキ用、特にインクジェット用インキの顔料として好適に用いることのできる水性媒体への分散性の優れたカーボンブラックについては何等記載されていない。オゾンの導入量としてもファーンズブラックの比表面積 1 m^2 に対して $2 \times 10^{-6}\text{ g r}$ モルを超えて導入することは好ましくないとされており、得られるカーボンブラックの酸化の程度は低いものが好ましいことを意図していることが推測されるものの、具体的な酸化の程度についても記載されていない。このように、従来は水性インキ用、特にインクジェット用インキの顔料として好適に用いることのできる水性媒体への分散性の優れたカーボンブラックを得る方法は見いだされておらず、カーボンブラックを水性インキ用顔料に用いるには問題があった。

【0009】本発明は、上記の従来技術における問題を解決し、分散安定性に優れ、ノズルやペン先での目詰まりの発生が抑えられ、吐出安定性の優れた水性インキ用顔料並びにインキを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題に鑑み鋭意検討したところ、カーボンブラックに水の存在下でオゾンに反応させることにより、気相中でオゾンで酸化処理した時と次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理した時とは異なり、フミン酸含有量の少なく、またナトリウムイオン等のアルカリイオンが少なく、さらには分散安定性のよいカーボンブラック水分散体を得ることができるという意外な知見を得た。ここで特に有機酸を含有した水中にてオゾンによる酸化処理を行うことにより、オゾン使用量を下げ且つ短時間処理を可能とすることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は有機酸を0.001N以上含有する水の存在下でカーボンブラックをオゾンにより酸化することを特徴とする酸化処理カーボンブラックの製造方法に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】まず本発明で酸化処理に供するカーボンブラックは特に制限されず、従来よりインキ用顔料として用いられているカーボンブラックであればいずれも用いることができる。酸化処理に供するカーボンブラックの粒子径は限定されないが100nm以下、さらには30nm以下のものが粒子の沈降が特に抑えられ最

適である。またカーボンブラック中のアルカリ金属、アルカリ土類金属は水中に溶解し、液中でのオゾン酸化の効率を低下するので、少ない方がよいが、好ましくは総量として1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下が好ましい。

【0012】また、カーボンブラック中の硫黄や硫黄化合物、あるいは、塩素化合物はオゾンで酸化されて溶液中で強酸となり、カーボンブラックの表面に生成した官能基に付着している他の酸化剤であるがイオンになることを妨害する作用を有することから、極力、少ないことが望まれるが、全硫黄分析値、あるいは全塩素分析値で各々0.5重量%、好ましくは0.1重量%以下が好ましい。硫黄含有量を低下するには、カーボンブラックの原料として用いる芳香族炭化水素、燃料として用いる液体炭化水素や気体炭化水素として低硫黄含有量の物を用いることで可能である。また塩素含有量は、カーボンブラック製造時の冷却水として用いる水として純水を使用することにより、低下することができる。

【0013】酸化処理に供するカーボンブラックはあらかじめ酸化する必要は無いが、水存在下でのオゾン酸化に先立ち、従来公知である硝酸や気相のオゾンで処理をしたカーボンブラックを本発明の方法により酸化処理してもかまわない。本発明では上述のカーボンブラックを酸化処理するに際し、水の存在下で行うことを特徴とする。水の量は、カーボンブラックと水との比率（重量比）で95:5～0.5:99.5が適当であり、より好ましくは50:50～2:98、さらに好ましくは20:80～5:95の範囲がよい。こうして水とカーボンブラックを混合し、この混合体にオゾンを導入してカーボンブラックの酸化処理を行う。具体的にはオゾン及び/又はオゾン含有ガスを通じてカーボンブラックの酸化処理を行うことができる。

【0014】本発明で酸化処理に用いる酸化剤であるオゾンは、従来よりカーボンブラックの酸化に使用される硝酸、窒素酸化物、硫酸、次亜塩素酸類では高温下で酸化反応が進むのとは異なり、室温でカーボンブラックを酸化することができるものである。オゾン発生機によりオゾンを発生させ、これを水とカーボンブラックの混合物に導入することにより、水の存在下でカーボンブラックを酸化処理することができる。オゾン発生機としては、空気や酸素中で放電することによりオゾンを発生させるものが一般的であるが、水を電気分解することにより発生させることも可能である。本発明で用いるオゾンを発生させるための発生機としては、方式に関わらずいずれも使用することができるが、オゾンの発生濃度が高いほどカーボンブラックの酸化の反応効率が良いので好ましい。一般的にはオゾン濃度1～20重量%のオゾン含有ガスを発生させる発生機が市販されておりこれらで十分である。

【0015】本発明ではこうして水中にオゾン含有ガス

を通じ酸化処理を行う際、その水の中に有機酸を0.001N以上の濃度含有させることを特徴とする。これによりオゾン使用量を低減でき、かつ酸化処理時間も短縮できることが本発明者らの検討により明らかとなったものである。有機酸の含有量は0.001N以上であれば特に限定されないが、特に好ましくは0.1N以上とすれば、オゾン使用量の低減、酸化処理時間の短縮効果が一層顕著となる。

【0016】このように、本発明においては有機酸存在下に水中でオゾンによりカーボンブラックの酸化を行う。このような簡易な操作により特性の優れた酸化カーボンブラックが得られる機構は明らかではないが、カーボンブラックの表面に水が存在すると、オゾンがカーボンブラック表面に直接反応しないで、オゾンは一担水に溶解し、酸化力が弱まった状態で酸化すると考えられる。また水が存在するため、温度が上がらず、カーボンブラックと反応した時に、カーボンの奥深くまで反応しないため、フミン酸が生じないことも考えられる。さらに、水の存在下で反応することにより、生じる官能基も水との馴染みが良く、分散安定性を発揮するものとなることも考えられる。

【0017】これらの理由により気相でのオゾン酸化により同程度の全酸性基を有する程度にまで酸化されたカーボンブラックに比べてもなお、水中での分散性が大きく向上した酸化処理されたカーボンブラックとなるといふ意外な効果を発揮するものと推測される。このような水の存在下でのオゾン酸化反応では、得られる分散液のpHは低くなり、また通常、液中のpHが低くなるとカーボンブラックの凝集が進むと言われているが、本発明で得られる酸化処理カーボンブラックは液のpHが2でも分散安定性が良いという水性インキ用顔料として極めて優れた特性を有する。さらには、本発明で得られる酸化処理カーボンブラックを含有する水分散液にNaOH等のアルカリを添加した場合でも、pHが12に至るまで分散安定性が極めて優れたものである。

【0018】このように水を媒体とするオゾン処理により水への分散性に優れたカーボンブラックを得る理由は*

$$0.01(N) \times 60(cc) - 0.025(N) \times \text{滴定量}(cc) \times 1.5$$

全酸性基=

1000×カーボンブラック重量(g)

また、本発明では水中でのオゾンによる酸化処理であり、これにより従来技術による酸化処理に比較して、酸化処理カーボンブラック中のフミン酸含有量を低減することができるという効果も有する。

【0021】フミン酸とは、一般的に、石炭等の炭素を酸化剤で処理をした時に生成する、多環芳香族縮合物にカルボキシル基や水酸基の官能基が結合した物質で、褐色のものである。この物質は単一の物ではなく、分子量分布をもつが、カーボンブラックを酸化処理した時のフミン酸は紫外の特定波長の吸収を持つことからその波長

*定かではなく、また本発明により水の中に有機酸を含有させた場合に酸化処理の効率が良い理由も明らかではないが、オゾン酸化処理時に水中に有機酸を存在させることにより、オゾンと有機酸が反応し有機過酸化化物が発生し、この有機過酸化化物が反応性が高いためか、短時間かつオゾン使用量が少なくてもカーボンブラック表面の官能基が十分得られるのではないかと推測される。ここで用いることのできる有機酸としては、脂肪酸、ジカルボン酸、オキシ酸のうち一種以上が好ましい。より具体的には例えば脂肪酸として蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ジカルボン酸として蔞酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、オキシ酸としてグルコール酸、リンゴ酸、乳酸、クエン酸、等がある。

【0019】酸化処理の程度は特に限定されないが、カーボンブラックの有する表面官能基量が多い程、水への分散性は良くなる。具体的には、特に $3 \text{ eq} \mu / \text{m}^2$ 以上とするのが好ましい。カーボンブラックの表面官能基量は全酸性基として測定することができる。全酸性基は、NaOHやKOH等の強アルカリと反応した量として求めることができる。この全酸性基を求める方法としては以下の通りである。酸化処理したカーボンブラックを、0.1ミクロンのメンブランフィルターを用いて濾過を行い水と分離する。この分離したカーボンブラックを60℃の乾燥機で1昼夜乾燥した後、メノウ乳鉢で粉碎する。この乾燥後の酸化処理カーボンブラックを0.2~0.5g取り、0.01NのNaOHを60cc入れた三角フラスコに入れ、窒素を三角フラスコに流し、スターラで6時間攪拌をして反応をする。

【0020】この反応物を再び0.1ミクロンのメンブランフィルターを用い濾過を行い、濾過液を得る。この濾過液を40cc取り、0.025N塩酸を用い自動中和滴定装置で滴定を行い濾過液のNaOH濃度を求める。カーボンブラックの全酸性基は次の計算により求めることができる。

【式1】

での吸光度として求めることができる。このフミン酸の濃度の分析は、カーボンブラック水分散液を0.1ミクロンのメンブランフィルターを用い、カーボンブラックを濾過する。このカーボンブラックを60℃で一昼夜乾燥しこの10gを三角フラスコに入れ、その上に水100ccに入れ、超音波分散機を用いて分散抽出操作を10分間行う。抽出後、0.1ミクロンのメンブランフィルターを用いて加圧濾過を行う。

【0022】濾過の初期には、カーボンブラックが一部漏れ出てくるので、初期の液は捨て、カーボンブラック

が完全に取り除かれた液を採取する。この液を、10mm角の石英吸光度測定セルにいれ、光度計で紫外250～260nmの最大吸光度を測定し、この値を抽出フミン酸濃度とする。なお、液の吸光度が高すぎて光度計では吸光度が測定できない場合は、液を一旦希釈して測定した値に希釈倍率を掛けて、吸光度を求める。本発明においては上述のように酸化処理によるフミン酸の発生が抑制できる。このため例えば抽出フミン酸量が、抽出液の吸光度で1以下のものでも容易に得ることができ、ノズルやペン先での固形物発生による目詰まりを抑え、インキ用途、特にインクジェット用インキにおける黒色顔料として特に優れた特性を発揮することができる。なおここで抽出フミン酸とは上記の分散抽出操作により抽出され吸光度として測定されるフミン酸をいう。

【0023】このようにして本発明により0.001N以上の有機酸を含有する水の存在下でオゾン酸化処理してなる本発明の酸化処理カーボンブラックは、水で希釈するだけで容易に水中に分散される。好ましくはカーボンブラック濃度を20重量%以下として水で希釈すれば、そのままで分散剤の添加やビーズミル等による分散処理をしなくとも十分水媒体中での分散安定性が保たれるという極めて画期的な効果を発揮するものである。なお、カーボンブラック中に粒径1μm以上の炭素異物が存在する場合には濾過操作等により粒子を除去すればよい。

【0024】以上説明した本発明の酸化処理カーボンブラックは、各種の媒体と混合して有用であるが、特に水性媒体に分散して水性分散液とすることにより、優れた性能を有する水性インキとすることができる。なおここで水性媒体とは、水あるいは水とこれに混和する極性溶媒との混合物をいい、極性溶媒の具体例としてはエタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶剤、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン等の含N系溶剤の他尿素等が代表的である。水性分散液中の酸化処理カーボンブラックの濃度は用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは0.5～50重量%、特に好ましくは0.5～20重量%含有させたカーボンブラック水性分散液とするのが好ましい。この範囲であればインキとした場合の印字濃度が良好で、しかもインキの粘度が抑えられ、優れた特性のインキを得ることができる。

【0025】水性分散液のpHは限定されないが、特にpH2～10とするのが好ましい。本発明の酸化処理カーボンブラックは、このように広範囲のpHにおいて水への分散性が優れている。こうして得られるカーボンブラック水性分散液は、例えばカーボンブラックの濃度が20wt%を超える場合等には必要に応じて分散剤を添加する等、各種の添加剤を加え水性インキとして使用することができる。また必要に応じ濃縮、乾燥し、その後

別途希釈してインキとして使用することもできる。この場合酸化処理カーボンブラックを水に添加し、ビーズミル、ボールミル、衝撃性分散機等による分散処理を用いることもできる。

【0026】インキ化する際の添加剤としては例えば浸透剤、定着剤、防かび剤等が挙げられる。浸透剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等のノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤の他、フッ素系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを使用することができる。

【0027】定着剤としては、水性樹脂（ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどのノニオン系水性樹脂、ポリアクリル酸、スチレン/アクリル系水性樹脂などのアニオン系水性樹脂等）の他、水性エマルジョンも使用できる。一般にインクジェット用のインキとして使用する際には、カーボンブラック濃度として1～20重量%5～10重量%のものが使用される。インクジェット用インキとして使用する際は、pH7～10に整えて用いるのが望ましい。こうして得られる本発明のインキは、インクジェット用のインキとして必要な、液滴形成の安定性吐出安定性、長時間の吐出安定性、長時間休止後の吐出安定性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の耐候性等いずれもバランスのとれたものとなる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

市販カーボンブラック「#47」（三菱化学（株）製、硫黄量0.5%、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の総含有量0.1%）20gを、酢酸を0.001N含む水500ccに入れ、家庭用ミキサーで5分間分散した。得られた分散液を、攪拌機の付いた3リットルのガラス容器に入れた。攪拌機で攪拌しながら、オゾン濃度10wt%のオゾン含有ガスを500cc/分で1.5時間導入した。この際オゾン発生器として米国PCI社の純酸素使用放電型のオゾンナイザーを用いた。

【0029】この液を取り出しpHを測定したところ2.6であった。（pHの測定は、JIS K 6221による。）

また、この液中の粒度分布を日機装社製マイクロトラックUPAで測定したところ、平均50%径で80nmであり、この液を取り、光学顕微鏡を用い、400倍の倍率で確認したところ良好な分散状態で全体がマイクロブラウン運動をしており経時により凝集することなく、分散安定性が良好であることがわかった。次いで、この液を0.1ミクロンの径を有するマイクロポアフィルターで濾過しカーボンブラックを取り除き濾液を得、この、濾液中フミン酸の濃度を測定した。

【0030】この抽出フミン酸の濃度は紫外255nmの吸光度で0.05であった。一方、濾過残のカーボンブラックを60℃で乾燥をし、全酸性基を測定したところ、480 μ equ/gであり、比表面積が120m²であることから単位比表面積あたりの全酸性基は4.0 μ equ/m²であった。この分散液を5000rpmで異物を遠心分離し、NEC(株)製のカートリッジに詰め、NEC(株)製プリンター「PR101」を用いて印字をしたところ、にじみやかすれの無い良好な印字物が得られた。

【0031】実施例2

カーボンブラック「#47」20gを、酢酸を0.1N含む水500ccに入れ、家庭用ミキサーで5分間分散した。得られた分散液を、攪拌機の付いた3リットルのガラス容器に入れた。攪拌機で攪拌しながら、オゾン濃度10wt%のオゾン含有ガスを500cc/分で1.5時間導入した。この際オゾン発生器として米国PCI社の純酸素使用放電型のオゾナイザーを用いた。

【0032】得られた分散液を取り出しpHを測定したところ2.4であった。また、この液中の粒度分布を日機装社製マイクロトラックUPAで測定したところ、平均50%径で75nmであり、この液を取り、光学顕微鏡を用い、400倍の倍率で確認したところ良好な分散状態で全体がミクロブラウン運動をしており経時により凝集することもなく、分散安定性が良好であることがわかった。次いで、この液を0.1ミクロンの径を有するミクロポーフィルターで濾過しカーボンブラックを取り除き濾液を得、この、濾液中フミン酸の濃度を測定した。

【0033】この抽出フミン酸の濃度は紫外255nmの吸光度で0.20であった。一方、濾過残のカーボンブラックを60℃で乾燥をし、全酸性基を測定したところ、720 μ equ/gで比表面積が120m²であることから単位比表面積あたりの全酸性基は6.0 μ equ/m²であった。あった。この水分散液を5000rpmで30分間、遠心分離をして異物を除去した後、分散液をNEC(株)製のカートリッジに詰め、NEC(株)製プリンター「PR101」を用いて印字をしたところ、にじみやかすれの無い良好な印字物が得られた。

【0034】実施例3

実施例1でのカーボンブラックを「#960」(三菱化学(株)製、硫黄量0.3%、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の総含有量0.12%)に変更した以外は同様に処理を行った。得られた分散液のpHは2.1、抽出フミン酸の濃度は紫外255nmの吸光度で0.9であり、濾過残のカーボンブラックの全酸性基は560 μ equ/gであった。

【0035】比較例1

カーボンブラック「#47」を20g、水500ccに入れ、家庭用ミキサーで5分間分散した。得られた液

を、攪拌機の付いた3リットルのガラス容器に入れた。攪拌機で攪拌しながら、オゾン濃度10重量%のオゾン含有ガスを500cc/分で1時間導入した。この際オゾン発生器として米国PCI社の純酸素使用放電型のオゾナイザーを用いた。オゾン処理後の液を取り出しpHを測定したところ2.9であった。また、この液中の粒度分布を日機装社製マイクロトラックUPAで測定したところ平均50%分散径で400nmであり、この液を取り、光学顕微鏡を用い、400倍の倍率で確認したところ凝集物が多く見られた。

【0036】このカーボンブラック水分散液を0.1ミクロンのメンブランフィルターで濾過をし、濾過残のカーボンブラックを60℃で乾燥をし、全酸性基を測定したところ、280 μ equ/gであった。また窒素吸着比表面積は120m²であった。したがって単位面積あたりの全酸性基は2.33 μ equ/m²であった。この分散液を5000rpmの遠心分離で、異物を分離したところ50%以上のカーボンブラックが沈降してしまった。この分散液をNEC(株)製のカートリッジに詰め、NEC(株)製プリンター「PR101」を用いて印字をしたところ、カーボンブラック濃度が実施例1や2に比べて50%以下であるため薄い印字物しか得られなかった。

【0037】比較例2

実施例3カーボンブラックを「#960」に変更し、酢酸を添加しなかったこと以外は同様に処理を行った。得られた分散液のpHは2.8、抽出フミン酸の濃度は紫外255nmの吸光度で0.5であった。この液を取り、光学顕微鏡を用い、400倍の倍率で確認したところ凝集物が多く見られた。このカーボンブラック水分散液を0.1ミクロンのメンブランフィルターで濾過をし、濾過残のカーボンブラックを60℃で乾燥をし、全酸性基を測定したところ、360 μ equ/gであった。また窒素吸着比表面積は240m²であった。したがって単位面積あたりの全酸性基は1.5 μ equ/m²であった。

【0038】この分散液を5000rpmの遠心分離で、異物を分離したところ50%以上のカーボンブラックが沈降してしまった。この分散液をNEC(株)製のカートリッジに詰め、NEC(株)製プリンター「PR101」を用いて印字をしたところ、カーボンブラック濃度が実施例1や2に比べて50%以下であるため薄い印字物しか得られなかった。以上の実施例及び比較例からも明らかなように、本発明により有機酸を含有する水とカーボンブラックが共存する状態でオゾンにより酸化処理をすることにより、特に分散処理をしなくとも分散安定性が良く、フミン酸等の目詰まりの原因となる不純物が少ない水性インクに使用できる分散液が得られることが分かる。

【0039】

【発明の効果】本発明により、インクジェット用や筆記用の水性インキに顔料として使用した際、ノズルのオリフィス中またはその先端で目詰まりや沈降物発生が無

く、安定したインキの吐出安定性が短時間で得られる水性インキを供するカーボンブラックを効率的に得る。